

ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Система нейтрализации аварийных выбросов газообразного хлора

А.Б. Кожевников,
канд. техн. наук,
генеральный директор ФСП "КРАВТ"

О.П. Петросян,
канд. физ.-мат. наук,
доцент МГТУ им. Баумана

Хлор и его соединения продолжают доминировать в практике обеззараживания питьевой воды. Хлорирование – это единственный способ, обеспечивающий микробиологическую безопасность воды в любой точке распределительной сети в любой момент времени благодаря эффекту последействия. Соответствующее свойство хлора иногда называют консервирующим эффектом.

■ Объекты, применяющие в технологическом процессе хлор, относятся к опасным производственным объектам, оборудование и функционирование которых должны соответствовать требованиям ПБ 09-594-03 "Правила безопасности при производстве, хранении, транспортировании и применении хлора". В соответствии с ПБ 09-594-03, руководством по ликвидации аварий* и СНиПами возникшая утечка хлора должна быть обнаружена, локализована и эффективно обезврежена в кратчайший срок.

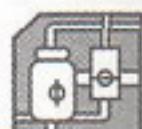
Не перечисляя все необходимые в таких случаях меры, выделим **два существенных требования:**

- не допускать орошения водой или нейтрализующим раствором щелочи аварийных сосудов и трубопроводов с жидким хлором;
- не допускать погружения газящего контейнера или баллона с жидким хлором в приемки с водой или нейтрализующим раствором щелочи.

Такие требования обусловлены следующим. В связи с тем, что теплопроводность воды и нейтрализующего раствора щелочи существенно выше теплопроводности воздуха, подвод тепла к стенкам сосуда или трубопровода с жидким хлором значительно возрастает при орошении их водой или раствором щелочи, что приводит к резкому повышению скорости испарения хлора. Поэтому функции локализации и обеззараживания утечек хлора возлагаются на поглощающую его систему нейтрализации. Система поглощения хлора должна обеспечивать максимальную эффективность по качеству и скорости нейтрализации хлора, быть технологичной (простой в эксплуатации) и автоматической (полностью исключать человеческий фактор в чрезвычайной ситуации).

Рассмотрим технологии и оборудование, применяемые на объектах для нейтрализа-

* Руководство по ликвидации аварий на объектах производства, хранения, транспортирования и применения хлора // Российский центр "Хлорбезопасность".



ции аварийных выбросов хлора, их соответствие предъявляемым требованиям. Известны адсорбционные и абсорбционные способы нейтрализации хлора и массообменные аппараты, применяемые для этих целей*.

Адсорбционные способы нейтрализации хлора и устройства для их осуществления – адсорберы, где в качестве адсорбента применяют твердые среды (технические активированные угли), по степени нейтрализации достаточно эффективны, но имеют существенные недостатки: не являются технологичными, так как требуют больших объемов адсорбентов. Соответственно габариты этого оборудования значительны, а после регенерации адсорбента, которая проводится водяным паром, снова выделяется хлор, что делает актуальной задачу его нейтрализации.

Абсорбционные способы нейтрализации хлора и устройства для их осуществления

– абсорберы или насадочные колонны (скрубберы) традиционно используются в типовых проектах хлораторных и на складах хлора, где в качестве абсорбента применяют жидкие щелочныесреды ($NaOH$, Na_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ и др.). В насадочной колонне поглощающая хлор щелочная жидкость ($NaOH$, Na_2CO_3) подается на насадку сверху через распределитель, а снизу противотоком подается воздух, загрязненный хлором. При столкновении потоков газа и жидкости на развитой поверхности насадки, смоченной поглощающей жидкостью, происходит их взаимодействие. Очищенный от хлора воздух идет на выход, а поглощающий раствор переходит в сливную камеру и выводится из колонны. Насадочная колонна для очистки газов содержит корпус с патрубками для ввода и вывода газа и жидкости, группу поддерживающих решеток, на которых размещены насадки, распределитель и перераспределители жидкости и камеру слива жидкости. Для очистки воздуха СНиП 2.04.02-84 рекомендует применять орошающие скрубберы. На рисунке 1 представлена принципиальная технологическая схема установки очистки аварийных выбросов от хлора.

Обычно в хлораторной устанавливают две колонны диаметром 1,2 м каждая. Высота слоя насадки – от 3 до 5 м. Скорость движения воздуха в скруббере должна быть не более 1,2 м/с, интенсивность орошения – не менее 20 куб. м/ч на 1 кв. м. Расход воздуха определяется по кратности вытяжки аварийной вентиляции, которая должна быть не менее 12 куб. м/ч**. Расход реагента определяется из стехиометрического расчета с учетом разлива одного баллона или контейнера. Насадка скрубберов должна быть выполнена из материалов, устойчивых к воздействию хлорной воды. Орошение скрубберов следует предусматривать нейтрализующим раствором (водный раствор 3% соды и 2% гипосульфита натрия).

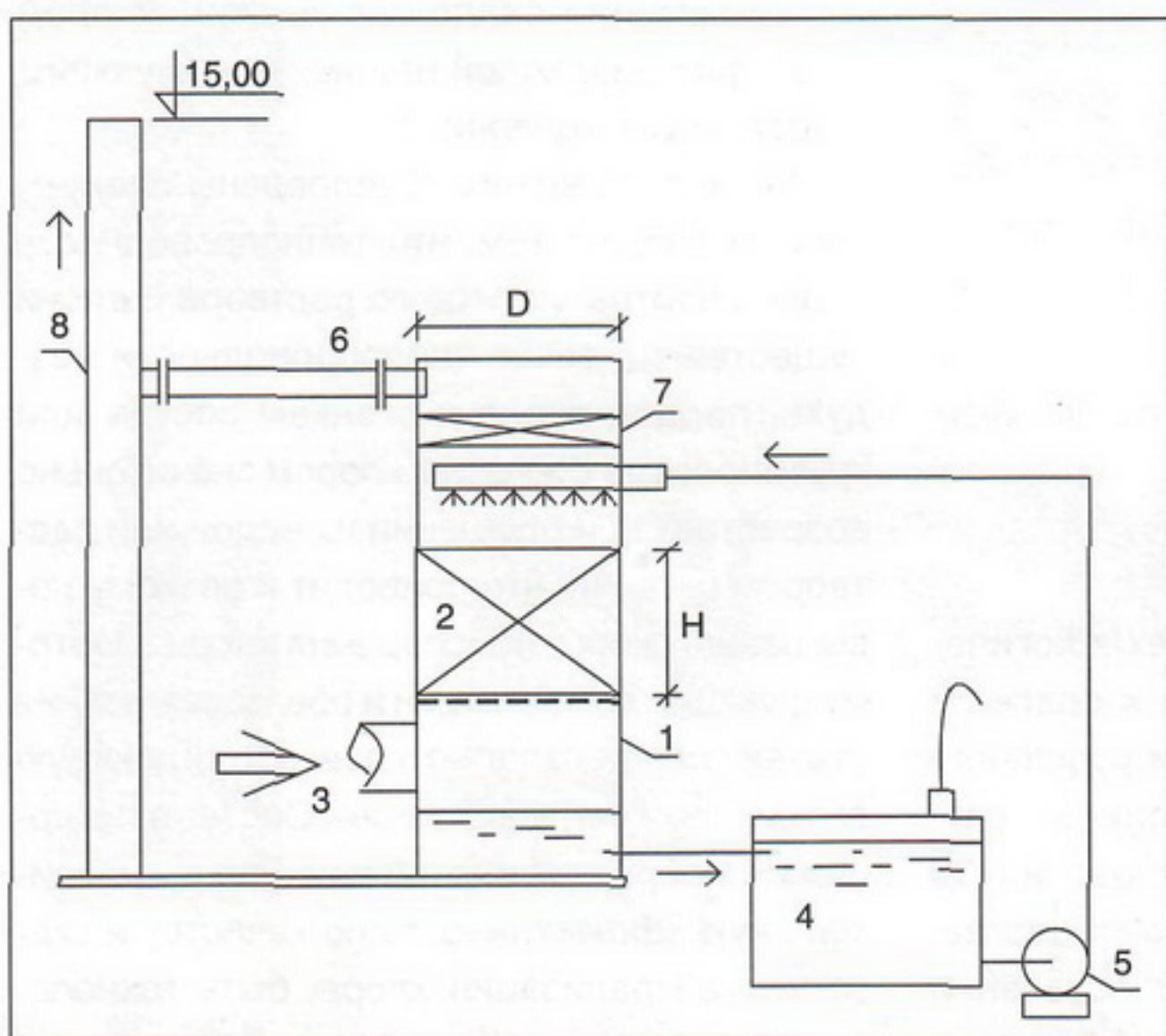
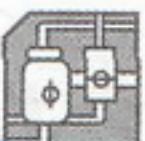


Рис. 1. Установка обезвреживания аварийных выбросов хлора:
1 – хемосорбционная колонна; 2 – насадка; 3 – подача воздуха от аварийного вентилятора; 4 – емкость с раствором реагента; 5 – насос подачи реагента в колонну; 6 – выход очищенных газов; 7 – водоулавливатель; 8 – труба выброса газа в атмосферу; Н – высота слоя насадки; D – диаметр колонны.

* Химическая энциклопедия. Т. 1. М. 1992. С. 4–14, 52–62; Т. 3. М. 1992. С. 335–339.

** СНиП 2.04.02-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения.



В соответствии с регламентом Окского водозабора в Калуге в основу системы аварийного поглощения газообразного хлора положен абсорбционный способ нейтрализации. Комплекс оборудования состоит из следующих конструкций: две санитарные колонны, изготовленные из железобетона диаметром 2 м и высотой 5,5 м, железобетонная емкость для хранения нейтрализующего раствора соды на 7,8 куб. м, железобетонная емкость отработанного нейтрализующего раствора объемом 30 куб. м, металлический бак для хранения не менее 1,5 т сухого реагента, два химических насоса и электрифицированная задвижка. В данном комплексе предусмотрена система приготовления и замены нейтрализующего раствора (емкость для приготовления нейтрализующего раствора, емкость для слива отработанного раствора, бак для хранения исходных реагентов, насосы для перекачки растворов).

В целом система недостаточно технологична, так как не обеспечивает полноту нейтрализации аварийных выбросов хлора.

Насадочная колонна при запуске должна быть заполнена поглотительным раствором, что требует значительного времени и усугубляет результаты аварии. При подаче хлора в колонну насадка требует выведения ее в рабочий режим, т. е. необходимо обеспечить равномерное пленочное течение жидкости по поверхности насадки. Поэтому в начальный период пуска колонны происходит проскок хлора, причем максимальной концентрации. Такая сложная технология запуска и работы системы обеспечивает только 30% КПД (на уровне паровоза) и приводит к тому, что практически везде такой комплекс нейтрализации находится в нерабочем состоянии. К тому же насадочная колонна чрезмерно громоздка, требует наличия сложной схемы обвязки трубопроводами и занимает большое пространство.

Более результативным является способ нейтрализации хлора с помощью массообменного аппарата*, реализованный в установках ОХТА-9000К и ХПА-9000К, которые эксплуатируются водоканалом Санкт-Петербурга для нейтрализации аварийных выбросов хлора и по степени очистки удовлетворяют требованиям Правил ПБ 09-594-03.

Данный способ включает подачу хлора в поглащающую жидкость в пространство под газораспределительным контактным устройством (ГКУ) и подачу насосом жидкости из емкости на ГКУ со скоростью 0,3–4 м/с. Поступающий газ выдавливает жидкость из пространства над ГКУ и реагирует с выделенной жидкостью, а также жидкостью, подаваемой насосом. Процесс продолжается до окончания поглощения газа. В качестве поглащающей жидкости используют раствор Na_2CO_3 . Объем и концентрацию поглащающей жидкости готовят в соответствии с объемом газа, который должен быть поглощен.

Аппарат ОХТА-9000К (рис. 2) представляет собой противоточный двухтарельчатый абсорбер, в котором в качестве газообразных контактных устройств используются

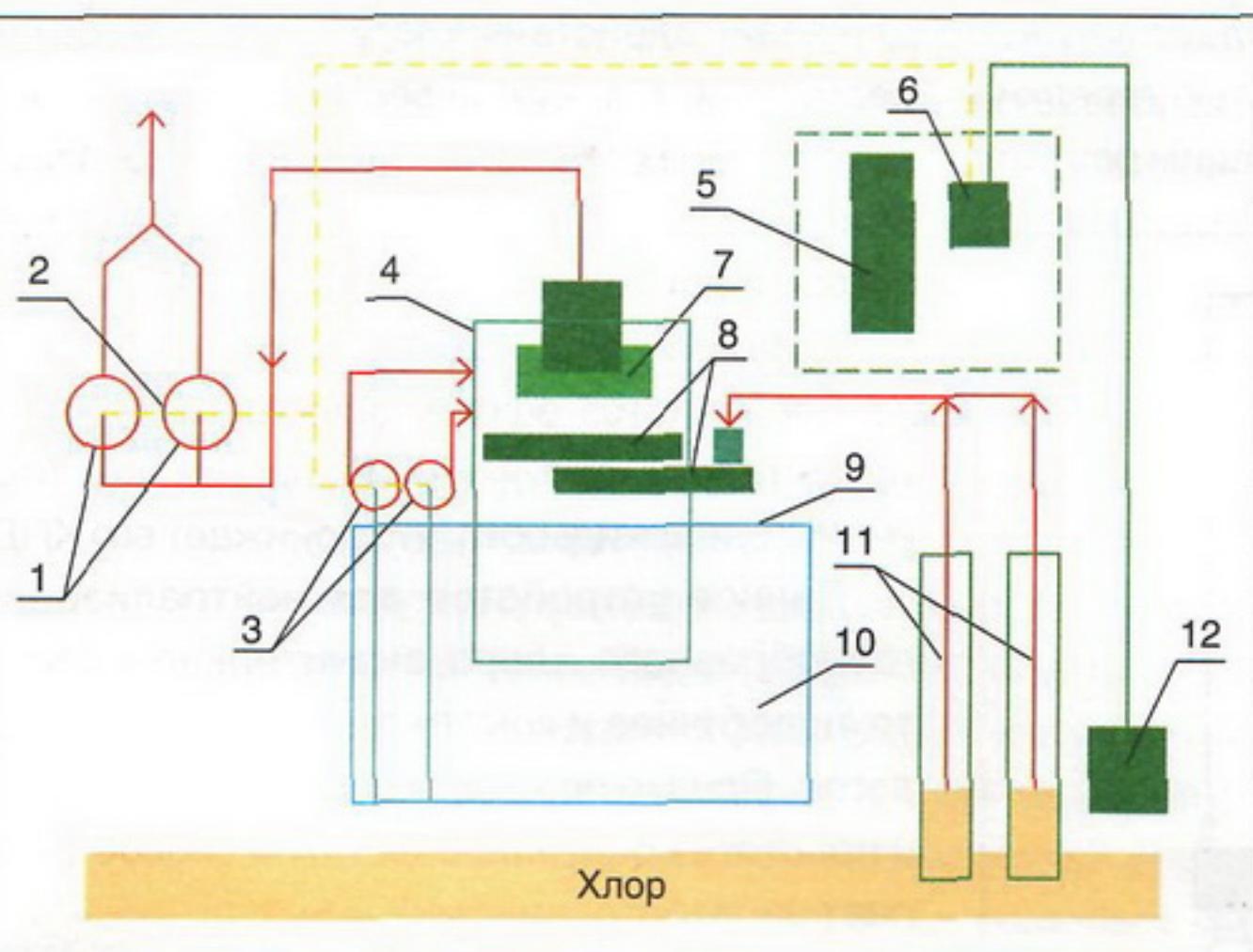
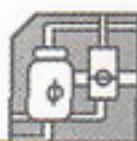


Рис. 2. Принципиальная схема установки ОХТА-9000К:

- 1 – вентиляторы;
- 2 – перекидной клапан;
- 3 – насосы подачи раствора;
- 4 – аппарат “ОХТА-9000К”;
- 5 – дифференциальный манометр;
- 6 – газоанализатор хлора;
- 7 – каплеуловитель;
- 8 – тарелки провального типа;
- 9 – емкость;
- 10 – поглотительный раствор;
- 11 – местные отсосы;
- 12 – датчик анализатора хлора “Хоббит-T-Cl2”.

* Патент РФ 2195358, В01D 53/18, В01D 3/28.



тканые сетки. Входной патрубок газа находится под ГКУ и заглублен в нейтрализующий раствор, что обеспечивает хороший контакт газа с жидкостью и исключает проскок хлора в пусковой период.

В аппарате имеются две ступени нейтрализации хлора – две последовательно работающие сетчатые тарелки, на которых при включении аппарата (при подаче нейтрализующего раствора на верхнюю тарелку и запуске вытяжного вентилятора) создаются два кипящих пенных слоя, обеспечивающих интенсивные массообменные процессы по связыванию и обезвреживанию хлора. Уносимые с верхней тарелки капли жидкости улавливаются многослойным каплеуловителем.

Установка работает следующим образом. При концентрации хлора в воздухе помещения более 1 ПДК (1 мг/куб. м) системой автоматического слежения за концентрацией хлора в воздухе включается световая и звуковая сигнализация, а при концентрации более 20 ПДК этой же системой автоматически включается аварийная вентиляция, сблокированная с системой аварийного поглощения хлора. Вентилятор подает загрязненный хлором воздух под сетчатые тарелки, орошаемые сверху нейтрализующим раствором 10-процентной кальцинированной соды, который подается в аппарат насосом по принципу противотока. В процессе барботажа происходит взаимодействие хлора с химосорбентом. Уносимые с верхней тарелки капли жидкости улавливаются многослойным каплеуловителем, а очищенный от хлора воздух вентилятором по газоходу через трубу выбрасывается в атмосферу. Концентрация хлора в выбрасываемом в атмосферу воздухе контролируется датчиком анализатора хлора типа "Хоббит-Т-Cl2".

Данный способ нейтрализации и устройство для его осуществления исключают проскок хлора в начальный пусковой период, обеспечивая его подачу в поглощающий раствор с первых минут аварии, поэтому не требуется дополнительного времени на подготовку и запуск (т. е. процесс безинерционный), и этим обеспечивается полнота нейтрализации хлора. Однако имеют место существенные недостатки: при использовании в качестве поглощающего 10-процентного раствора Na_2CO_3 в силу невысокой химической активности требуется больше времени для взаимодействия хлора с поглощающим раствором, т. е. нужно вести процесс при невысоких скоростях газового потока (0,3–4 м/с). Эти достаточно узкий диапазон, выход за который приводит к снижению полноты нейтрализации хлора. Так, при $V < 0,3$ м/с не обеспечивается эффективный объем обработки газа, а при $V > 4$ м/с происходит вторичный унос жидкости, что понижает его КПД.

Данное устройство для нейтрализации газообразного хлора значительно проще, технологичнее и компактнее известных аналогов. Однако по качеству обеззараживания и простоте обслуживания такой способ уступает запатентованному*. Данное устройство для нейтрализации газообразного хлора значительно проще, технологичнее и компактнее известных аналогов. Однако по качеству обеззараживания и простоте обслуживания такой способ уступает запатентованному*.

На рисунке 3 изображен вариант конструкции устройства для осуществления описанного способа нейтрализации аварийных выбросов газообразного хлора (назовем его нейтрализатором).

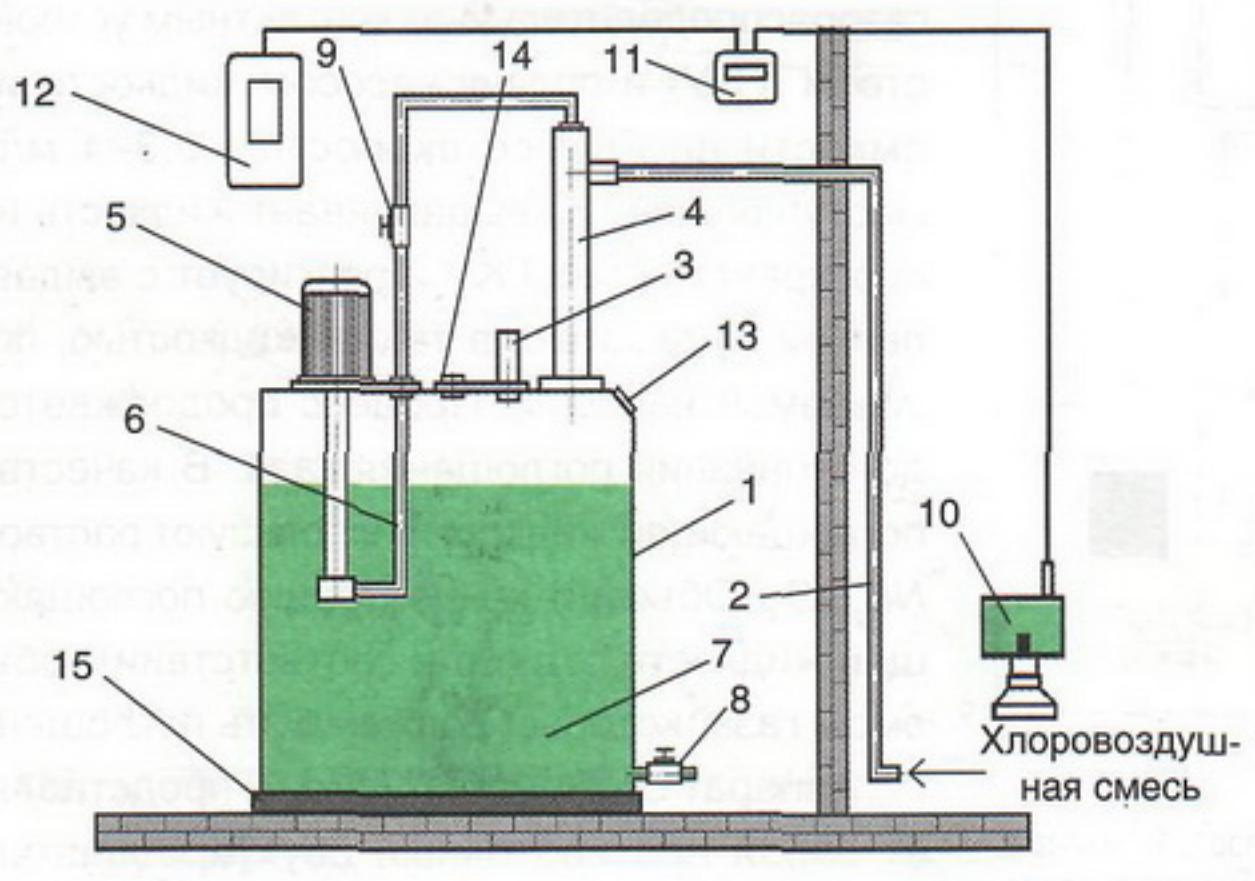
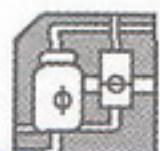


Рис. 3. Схема нейтрализатора газообразного хлора CHX M6000C

* Патент РФ 2367506. Способ нейтрализации аварийных выбросов газообразного хлора. 2007.



Устройство состоит из резервуара для нейтрализующей жидкости (1), трубопровода подачи хлоровоздушной смеси (2), технологической воронки (3), эжектора для смешивания хлоровоздушной смеси с нейтрализующей жидкостью (4), насоса (5), встроенного в магистраль (6) для прокачки нейтрализующего раствора (7), патрубка с вентилем для слива отработанной жидкости (8), вентиля (9) подачи нейтрализующей жидкости на эжектор (4), датчика хлора в воздухе (10), детектора хлора в воздухе (11), коммутационного шкафа (12), воронки для подачи компонентов раствора (13), клапана для выхода воздуха (14).

Установка работает следующим образом. В момент аварийного выброса хлора (аварийная ситуация) детектор хлора обнаруживает присутствие газообразного хлора в помещении и в соответствии с требованиями правил ПБ 09-594-03 при концентрации хлора в воздухе помещения более 1 ПДК (1 мг/куб. м) детектор хлора ДХВ/М4510С включает световую и звуковую сигнализацию. При концентрации хлора более 20 ПДК эта же система (ДХВ/М4510С) автоматически включает систему нейтрализации газообразного хлора М6000С: кроме аварийной сигнализации автоматически включается насос, который обеспечивает движение потока нейтрализующего раствора через создающий вакуум эжектор, благодаря которому хлоровоздушная среда через патрубок заасыпается из помещения непосредственно в поток нейтрализующего раствора. В результате нейтрализация хлора обеспечивается еще до выхода хлоровоздушной смеси из трубопровода эжектора, так как его длина согласована со скоростью химической реакции нейтрализации хлора. Очищенный от хлора воздух выдавливается из емкости через клапан. По завершении процесса нейтрализации слив отработанного раствора в канализацию осуществляется через вентиль.

Хлор смешивается с раствором, который состоит из гидроксида натрия ($NaOH$) и тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$), вступая с ним

в химическое взаимодействие уже в диффузоре и трубопроводе эжектора. Собственно поглощение хлора обеспечивается в начальный момент аварии. Это предотвращает проскок хлора в атмосферу, а полнота нейтрализации достигается благодаря составу и химическим свойствам нейтрализующего раствора. Такие вещества известны как нейтрализаторы хлора, однако их применение по отдельности не обеспечивает тех свойств, которые они проявляют при их совместном использовании.

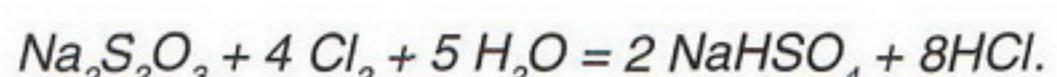
Раствор гидроксида натрия в воде является стабильным, поэтому его концентрацию устанавливают максимальной и избыточной относительно ожидаемого количества хлора, выделившегося в результате аварии, но не более 10–15 мас.%. При более высокой концентрации образующиеся соли при нейтрализации хлора при низких температурах кристаллизуются и приводят к разрушению насоса и других частей оборудования, а следовательно, и к нарушению процесса нейтрализации.

Раствор тиосульфата натрия является нестабильным, поэтому его концентрация должна соответствовать только ожидаемому количеству хлора, выделившемуся в результате аварии, но не более 10 мас.%, так как суммарная концентрация ионов натрия не должна превышать в пересчете на вещество 20 мас.% также из-за кристаллизации раствора при низких температурах и нарушения процесса нейтрализации.

Нейтрализация хлора происходит следующим образом. Хлор растворяется в воде и вступает в химическое взаимодействие с каустической содой (гидроксидом натрия $NaOH$)



с последующим окислением ионов хлора тиосульфатом натрия $Na_2S_2O_3$, который в быту часто называют также “антихлором”



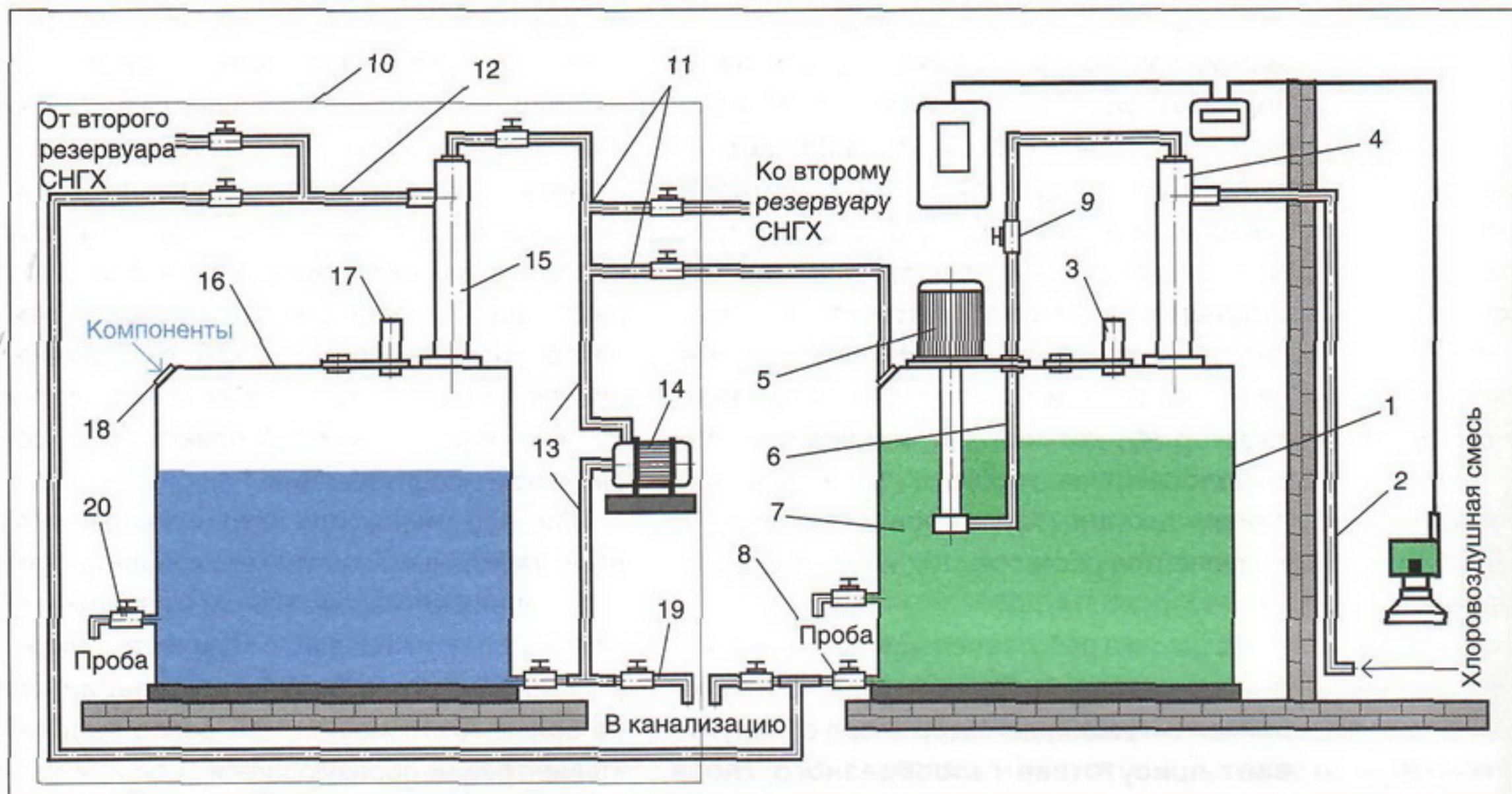
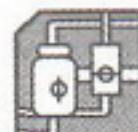


Рис. 4. Структурная схема системы нейтрализации аварийных выбросов газообразного хлора с растворным блоком

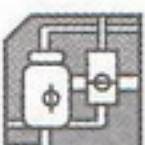
Продуктами нейтрализации являются практически безвредные хлорид натрия и сульфат натрия.

Для оптимизации технологического процесса нейтрализации аварийных выбросов газа и утилизации продуктов реакции нашими специалистами разработана Система нейтрализации аварийных выбросов газообразного хлора с растворным блоком* (рис. 4). Устройство состоит из емкости для нейтрализующей жидкости (1) объемом 2 куб. м (для нейтрализации 100 кг хлора), 16 куб. м (для нейтрализации 800–900 кг хлора); патрубка подачи хлоровоздушной смеси (2); технологической воронки (3); эжектора (4) для смешивания хлора с нейтрализующей жидкостью, насоса (5), встроенного в линию циркуляции нейтрализующей жидкости (6) для прокачки раствора при нейтрализации хлора, нейтрализующей жидкости (7), патрубка с вентилем для слива отработанной жидкости (8) и вентиля (9) подачи жидкости на эжектор. Емкость для

нейтрализующей жидкости соединена с растворным блоком (10) с помощью линии залива нового раствора (11), линии перелива отработанного раствора (12), линии рециркуляции (13). В линию рециркуляции встроены насос (14) и эжектор (15). Растворный блок представляет собой емкость (16) объемом 2 куб. м (для нейтрализации 100 кг хлора), 16 куб. м (для нейтрализации 800–900 кг хлора), с технической воронкой (17), с воронкой (18) для загрузки реагентов и воды для приготовления нейтрализующего раствора, с патрубком (19) с вентилем для слива утилизированного нейтрализующего раствора и патрубком (20) с вентилем для взятия пробы на анализ.

Устройство позволяет готовить нейтрализующий раствор заранее. В растворный блок через воронку (18) заливается вода объемом $\frac{3}{4}$ от необходимого. В ней постепенно растворяется нужное количество тиосульфата натрия. Затем жидкий NaOH (49%) в количестве, соответствующем максимально воз-

* Патент РФ 90854. Полезная модель "Система нейтрализации аварийных выбросов газообразного хлора с растворным блоком". 2010.



можному количеству хлора, которое может быть выброшено в помещение в результате аварии, медленно и постепенно добавляется через воронку (18) в емкость (16), не нагревая раствор выше 35 °С, и доводится водой до необходимого объема. Для перемешивания реагентов и предотвращения перегрева производится рециркуляция раствора с помощью эжектора (15) и насоса (14). Приготовленный нейтрализующий раствор насосом (14) перекачивается по линии залива нового раствора в емкость (1) для нейтрализующего раствора.

Отработанный нейтрализующий раствор перед сбросом в канализацию готовят к утилизации. Сначала в резервуар (16) наливают нужное количество воды. Затем пошагово, порциями по 10% массы всего отработанного раствора, его добавляют в резервуар из емкости (1) по линии перелива. По результатам измерения pH добавляют HCl (30%). Если pH сильно снижается, нужно осторожно добавить новую порцию отработанного раствора. Это повторяется до тех пор, пока весь раствор не будет введен в резервуар и pH смеси станет нейтральным. Концентрация $NaCl$ в растворе после этого достигает приблизительно 1,4%, что допустимо для спуска в сточные воды.

Испытания нейтрализатора показали его высокую эффективность даже в случаях разрушения баллона с хлором или контейнера и залпового выброса всего количества жидкого хлора (наихудший сценарий аварии).

Испытания проводились в лаборатории при утечке хлора через разрушенный вентиль баллона, содержащего 150 кг хлора. Нейтрализация хлора проводилась СНГХ М6000С. В процессе испытания контролировались следующие параметры: поток воздуха через нейтрализатор, температура нейтрализующего раствора и концентрация хлорного газа на выходе нейтрализатора.

Объем резервуара СНГХ составлял 2 куб. м, поток воздуха в нейтрализатор – около 180 куб. м/ч. Хлор-газ вытекает из баллона

со скоростью 168 г/мин (0,057 куб. м/мин). На основе этих данных можно сделать заключение о том, что средняя концентрация хлорного газа в воздухе составляет 5000 PPM. В самом резервуаре, без продувки, средняя концентрация составляла 17 000 PPM.

Тест показал следующие результаты. В процессе испытаний хлорный газ не выходил из помещения, где находились баллоны с хлором, что обеспечивалось производительностью эжектора СНГХ. На входе нейтрализатора максимальная концентрация хлора не превышала 0,2 PPM. Температура нейтрализующего раствора в процессе испытаний увеличилась на 5,4 °С. Со временем нагрев раствора замедлялся из-за уменьшения скорости истечения хлора и охлаждения нейтрализатора вследствие теплообмена с внешней средой. Эффективность нейтрализатора составила 99,996%.

Проверка наихудшего сценария аварии – разрушения баллона с хлором и, как следствие, одномоментного выброса всех 150 кг жидкого хлора – показала, что нейтрализатор очень эффективен. В первые 10 минут концентрация хлора в воздухе была максимальной и в радиусе 50 м от помещения составляла 3 PPM, а в радиусе 100 м – не более 1 PPM, т. е. в зоне загрязнения (в радиусе 90 м) средняя концентрация хлора в воздухе составила 0,7 PPM, что означает отсутствие угрозы жизни и здоровью людей. Таким образом, **данный нейтрализатор эффективен даже при залповом выбросе хлора вследствие разрушения контейнера.**

Использование приведенной системы нейтрализации позволяет реализовать автоматическую хлораторную (рис. 5), в которой соблюдаются полная защищенность и безопасность обслуживающего персонала и окружающей среды.

В предложенной схеме емкости с хлором, находящиеся под давлением, а также непосредственно подключенные к ним устрой-

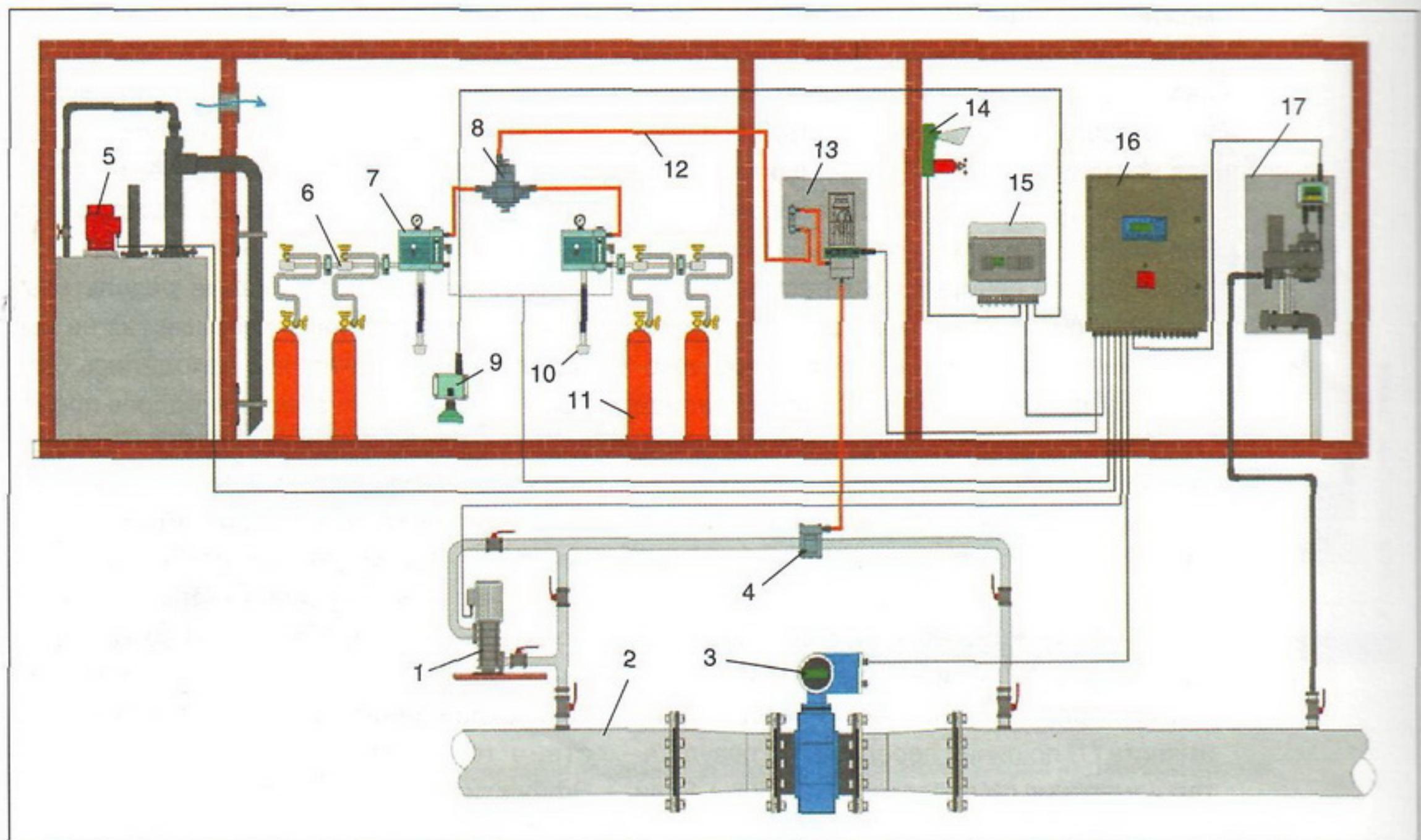


Рис. 5. Автоматическая хлораторная на хлоре из баллонов:

1 - насос; 2 - водовод; 3 - расходомер; 4 - эжектор; 5 - система нейтрализации хлора; 6 - коллектор хлорный; 7 - дозатор хлора; 8 - автоматический переключатель; 9 - датчик хлора; 10 - уловитель-испаритель жидкого хлора; 11 - емкость с хлором; 12 - трубопровод с реагентом; 13 - автоматический вентиль; 14 - сигнализатор аварий; 15 - детектор хлора в воздухе; 16 - аквапроцессор; 17 - анализатор содержания хлора в воде.

ства расположены в герметически изолированном помещении, в котором содержание хлора контролируется датчиком, а всасывающий трубопровод нейтрализатора обеспечивает удаление выброса хлора из этого помещения. Хлоропровод, выходящий из

этого помещения, работает под вакуумом, что исключает утечку из него хлора*. Благодаря таким мерам не происходит утечки хлора в иные помещения, что создает абсолютную безопасность обслуживающего персонала.

* Кожевников А.Б., Петросян О.П. Современное оборудование хлораторных станций водоподготовки // ЖКХ: журнал руководителя и главного бухгалтера. 2006. № 9, ч. I. С. 61–64.